

学校编码: 10384
学号: 20620060153275

分类号____密级____
UDC____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的研究及其在生物
柴油原料脱酸中的应用

**Research on $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Solid Superacid
Catalyst and Catalyzed FFA Estrification in the
Biodiesel sources**

张国玉

指导教师姓名: 方维平 教授

杨乐夫 副教授

专 业 名 称: 工业催化

论文提交日期: 2010 年 12 月

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 12 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要.....	I
Abstract.....	i
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的研究进展.....	4
1.2.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的制备	4
1.2.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的酸中心	8
1.2.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的修饰	16
1.2.4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的应用	17
1.3 固体酸催化剂在生物柴油脱酸中的应用	18
1.3.1 酯化反应.....	18
1.3.2 固体超强酸在催化酯化反应中的应用.....	20
1.3.3 生物柴油脱酸的必要性	22
1.4 本课题研究目的与论文设计	23
1.4.1 研究目的.....	23
1.4.2 实验原理及设计.....	24
参考文献	25
第二章 实验部分	38
2.1 主要实验试剂	38
2.2 催化剂前体制备	38
2.2.1 以硝酸氧锆为锆源的前体制备.....	38
2.2.2 以氧氯化锆为锆源的前体制备.....	39
2.2.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的制备	40
2.3 催化剂活性评价	41
2.3.1 酯交换反应装置及操作步骤.....	41
2.3.2 产物分析.....	42
2.4 催化剂表征	43

2.4.1 XRD 测试	43
2.4.2 TG-DTA 分析	44
2.4.3 Raman 测试	44
2.4.4 NH ₃ -TPD 测试	44
2.4.5 SEM 测试	45
2.4.6 IR 测试	45
第三章 前体对 SO₄²⁻/ZrO₂ 固体超强酸酸性的影响	46
3.1 以硝酸氧锆为锆源来制备前体	46
3.1.1 前体的制备	46
3.1.2 不同制备方法得到的前体对催化活性的影响	47
3.1.3 制备方法对前体结构的影响	48
3.1.4 前体的处理对催化活性的影响	56
3.1.5 Zr(OH) ₄ 胶体的不同处理方法的表征	58
3.2 以氧氯化锆为锆源来制备前体	65
3.2.1 优化制备方法	65
3.2.2 不同制备方法得到的前体对催化活性的影响	66
3.2.3 不同处理方法对催化活性的影响	67
3.2.4 以氢氧化锆为锆源的前体结构表征	68
3.3 本章小结	74
参考文献	75
第四章 SO₄²⁻/ZrO₂ 固体超强酸的制备及结构	77
4.1 硫酸根的引入	77
4.1.1 硫酸根引入方式的影响	77
4.1.2 硫酸浓度的影响	79
4.1.3 硫酸浸渍量的影响	80
4.1.4 煅烧温度的影响	82
4.1.5 含水量的影响	84
4.2 SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ 固体超强酸的表征	86
4.2.1 XRD 表征	86
4.2.2 NH ₃ -TPD 表征	95
4.2.3 IR 表征	97

4.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的形成过程及其结构	97
4.4 本章小结	101
参考文献	102
第五章 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化生物柴油原料脱酸	105
5.1 开放体系	105
5.1.1 反应温度的影响	106
5.1.2 醇油比的影响	107
5.1.3 反应时间的影响	108
5.1.4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸与浓硫酸催化活性比较	109
5.2 封闭体系	109
5.2.1 反应温度的影响	110
5.2.2 醇油比的影响	111
5.2.3 乳化的影响	111
5.2.4 不同催化剂的活性比较	112
5.3 生物柴油原料脱酸的工艺设计	112
5.3.1 多级反应	113
5.3.2 碱性树脂吸附	114
5.4 本章小结	116
参考文献	117
第六章 正丁醇用于生物柴油原料脱酸的工艺优化	118
6.1 甘油作酯化剂	118
6.2 正丁醇单独作酯化剂	120
6.3 正丁醇作携水剂	121
6.4 催化反应精馏工艺的设计	123
6.5 本章小结	126
参考文献	127
结论及展望	128
附 录	131
致 谢	133

Catalogue

Abstract in Chinese.....	I
Abstract.....	i
Chapter 1 Prolegomenon.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 The reseach evolution of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid	4
1.2.1 The preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid	4
1.2.2 The acid center of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid.....	8
1.2.3 The modification of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid.....	16
1.2.4 The application of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid	17
1.3 The application of solid acid catalyst for the depickling of biodiesel	18
1.3.1 Esterrification.....	18
1.3.2 The application of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid for esterification.....	20
1.3.3 The necessity of the depickling for biodiesel.....	22
1.4 Purpose and Design of the Thesis	23
1.4.1 Purpose of the Thesis	23
1.4.2 Theory and scheme of the Experiment	24
Reference.....	25
Chapter 2 Experiment	39
2.1 Reagent.....	38
2.2 Preparation of the catalytic precursor	38
2.2.1 Take $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ as zirconia source	38
2.2.2 Take ZrOCl_2 as zirconia source	39
2.2.3 Preparation of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid.....	40
2.3 The evaluation of the catalyst performance	41
2.3.1 The device for esterification reaction and experimental procedure	41
2.3.2 Analysis of products.....	42
2.4 Characterization of catalysts	43

2.4.1 XRD	43
2.4.2 TG-DTA	44
2.4.3 Rama	44
2.4.4 NH ₃ -TPD.....	44
2.4.5 SEM	45
Chaper 3 The effect of the precursor of SO₄²⁻/ZrO₂ solid acid.....	46
3.1 Preparation of the precursor taking ZrO(NO₃)₂ as zirconia source	46
3.1.1 Preparation of the precursor.....	46
3.1.2 The effect of different preparation methods for catalytic activity	47
3.1.3 The effect of different preparation methods for structure	48
3.1.4 The effect of different treatment for catalytic activity	56
3.1.5 Characterization of Zr(OH) ₄ precursor by different treatment.....	58
3.2 Preparation of the precursor taking ZrOCl₂ as zirconia source	65
3.2.1 Optimization preparation methods.....	65
3.2.2 The effect of different preparation methods for catalytic activity	66
3.2.3 The effect of different treatment for catalytic activity	67
3.2.4 Characterization of Zr(OH) ₄ precursor from ZrOCl ₂	68
3.3 Conclusions	74
Reference.....	75
Chapter 4 The preparation and structure of SO₄²⁻/ZrO₂ solid	
superacid	77
4.1 The sulfated radical doped	77
4.1.1 The effect of doped methods of the sulfated radical	77
4.1.2 The effect of the concentration of sulfuric acid	79
4.1.3 The effect of the impregnated quantity of sulfuric acid.....	80
4.1.4 The effect of calcination temperature	82
4.1.5 The effect of water content	84
4.2 Characterization of the SO₄²⁻/ZrO₂ solid superacid	86
4.2.1 XRD	86
4.2.2 NH ₃ -TPD.....	95

4.2.3 IR.....	97
4.3 The formation process and structure of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid	97
4.4 Conclusions	101
Reference.....	102
 Chapter 5 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst for FFA esterification in biodiesel	
sources	105
5.1 Open-system	105
5.1.1 The effect of reaction temperature	106
5.1.2 The effect of alcohol to oil ratio.....	107
5.1.3 The effect of reaction time	108
5.1.4 The activity comparison between $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid and concentrated sulfuric acid	109
5.2 Closed-system	110
5.2.1 The effect of reaction temperature	110
5.2.2 The effect of alcohol to oil ratio.....	111
5.2.3 The effect of emulsification	111
5.2.4 The activity comparison of different catalysts.....	112
5.3 The design of FFA esterification in biodiesel sources	112
5.3.1 multiple reaction	113
5.3.2 The absorption of the basic resin	114
5.4 Conclusions.....	115
Reference.....	117
 Chapter 6 The process of n-butanol for FFA reduction in biodiesel	
sources	118
6.1 The glycerol as agent for the esterification	118
6.2 The n-butanol as agent for the esterification.....	120
6.3 The n-butanol as carrying agent.....	121
6.4 The design of catalytic reactive distillation.....	123
6.5 Conclusions	126
Reference.....	127

Conclusions and outlook	128
Appendix.....	131
Acknowledgments	133

厦门大学博士论文摘要库

摘 要

生物柴油主要成分为长链脂肪酸甲酯 (FAME)，是绿色的可再生能源，是传统石化柴油的优良替代燃料。但制备生物柴油的原料中大都含有较多的游离高级脂肪酸，需要酯化反应脱除高级脂肪酸，使油脂能够符合下一步碱催化酯交换反应生产生物柴油的要求。本文采用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸代替硫酸作为催化剂，以甘油为酯化剂，进行高级脂肪酸的酯化反应，分别研究了以 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 和 ZrOCl_2 为锆源的前体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 制备，考察了硫酸根的引入，硫酸浓度，浸渍量，煅烧温度等条件对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸在高级脂肪酸酯化反应中的催化活性的影响。结合 XRD、SEM、TG、 NH_3 -TPD、IR、拉曼等分析表征手段，提出了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的形成模型。在开放体系和封闭体系中讨论了月桂酸-大豆油混合油脂体系的反应温度、醇油比，反应时间对油脂酯化脱除高级脂肪酸反应的影响，找到适合的反应工艺条件，设计反应路线。最后以封闭体系中油酸-大豆油混合油脂体系模拟工业生产，采用正丁醇为携水剂，提高反应活性，运用催化反应精馏工艺设计新的工艺流程。

本文研究获得如下的主要结果：

1. 考察了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的前体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的影响，提出了一种高效的制备方法-双流沉淀法，验证了前体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 表面的非架桥羟基是影响与硫酸结合生成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸重要因素，前体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 颗粒的大小，团聚程度影响 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的活性。真空干燥，低温陈化有助于抑制前体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 凝胶的团聚，得到颗粒较小，分布均匀的前体，并保留大量的非架桥羟基，制备得到的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的酯化反应催化活性较高。
2. 考察了硫酸根的引入，硫酸浓度，浸渍量，煅烧温度的影响，结合表征 XRD，TG， NH_3 -TPD 分析，发现具有最多硫酸浸渍量的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸晶型基本全部呈 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 结构，易吸水，易脱除 SO_4^{2-} ，具有离子键合的 H_2SO_4 ，提高煅烧温度，可以稳定 SO_4^{2-} ，得到强酸性的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸。表现在晶型上以 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 晶体为主、掺杂少量 ZrO_2 晶型的固体酸，其酸强度较高，酸性位数量较多且主要为 Bronsted，催化性能好；煅烧温度越高，

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 晶体含量越少,直至以消失,四方 ZrO_2 晶体为主的固体酸虽然仍具有较大的酸性位数量和酸强度,但由于含硫量的大量减少而使催化性能减弱,单斜晶体为主的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸基本没有催化活性。

3. 提出了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的形成模型。前体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 浸渍硫酸后,硫酸的 H^+ 电离与前体表面的非架桥羟基结合,形成离子键合的 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 结构,经煅烧后离子键合的 SO_4^{2-} 脱除,最终形成稳定的共价结合的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸。
4. 以开放体系和封闭体系下, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸为催化剂,对以甘油为酯化剂,月桂酸-大豆油体系进行酯化反应,优化反应条件,醇油比为 6.67:1,在常压 140°C 下反应,催化剂加入量为总油脂质量的 1wt%,催化活性达到或接近浓硫酸的水平,并提出了工业反应路线。
5. 在封闭体系下, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸为催化剂,以油酸-大豆油混合油脂体系模拟工业生产,采用正丁醇为携水剂,在常压 140°C 反应,反应活性较高,应用催化反应精馏工艺设计新的反应流程,应用于工业生产。

关键词: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, 固体超强酸, 高级脂肪酸酯化反应, 生物柴油脱酸

Abstract

The main component of biodiesel is the long-chain fatty acid methyl esters(FAME), which is a kind of green renewable energy and the excellent alternative fuel of traditional petroleum diesel. However, the raw materials for preparing biodiesel always contain much free fatty acid(FFA), which should be removed by esterification. In this dissertation, solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ has employed as catalyst for the esterification of FFA instead of H_2SO_4 and the esterifying agent is glycerol. Specifically, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ and ZrOCl_2 have been chosen as different zirconia sources for the preparation of the catalyst precursor. Then, we have studied the effect of introducing of SO_4^{2-} , concentration of H_2SO_4 , impregnant quantity, calcination temperature on the catalytic activity of the esterification. The formation model of superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ is established basing on the characterations of XRD, SEM, TG, NH_3 -TPD, IR, Raman and so on. In order to research the best reaction technology to design the reaction route, we have also studied the effect of reaction temperature, ratio of alcohol and oil and reaction time on the esterification of FFA of mixture oil which blended lauric acid with soybean oil in the open-system and closed-system respectively. Then, the mixture oil of oleic acid and soybean oil in the closed system and butanol as azeotropic agent is used for the simulation of industrial production. The catalytic activity is improved in this catalytic system and the catalytic reaction distillation process could be applied for the design of new technological processes.

In this dissertation, the main results are summarized as follows:

1. We have investigated the effect of precursor $\text{Zr}(\text{OH})_4$ on solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, established a new efficient method known as double flow precipitation, confirmed that the non-bridging hydroxyl groups on the surface of precursor is very important factor for the formation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, and the catalytic activity could be affected by the size of $\text{Zr}(\text{OH})_4$ particle and the agglomeration degree. Vacuum drying and aging at low temperature are also

helpful to inhibit the agglomeration, make precursor with smaller size and more homogeneous distribution, present more non-bridging hydroxyl groups, obtain the solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ taking on higher catalytic activity.

2. The effect of introducing of SO_4^{2-} , concentration of H_2SO_4 , impregnant quantity, calcining temperature on the catalytic activity of the esterification has been studied. The main crystal form of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ with the largest impregnant quantity of H_2SO_4 is as $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ crystal form, which is absorbing water and losing SO_4^{2-} group easily. Therefore, the solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ can be prepared by improving the calcining temperature to stable SO_4^{2-} groups. And the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid which exist main crystal form as $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ doped by a little ZrO_2 crystal form has the strong acid strength and higher catalytic activity. When the calcining temperature was further increased, the content of $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ decreased. The catalytic activity of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid as tetragonal crystal form of ZrO_2 is reduced owing to the decrease of sulphur content. The solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ as monoclinic crystal of ZrO_2 show very low catalytic activity.
3. The formation model of superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ has been established. After the precursor $\text{Zr}(\text{OH})_4$ was impregnated with sulfuric acid, the ions of sulfuric acid would bind to the non-bridging hydroxyl groups on the surface of precursor to produce the superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ with more Bronsted acid position.
4. In the open-system and closed-system, the industry reaction route was proposed by using $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ as catalyst, glycerol as esterifying agent, the mixture oil system of lauric acid and soybean oil for esterification, ratio of alcohol and oil as 6.67:1 and the amount of catalyst as 1wt% of the whole mixture in 140°C and atmospheric pressure. The catalytic activity of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid is closed to the concentrated sulfuric acid system, even as well as the concentrated sulfuric acid.
5. In the closed system, the high catalytic activity is achieved in the mixture oil system of oleic acid and soybean oil when solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ was used as catalyst, n-butanol as azeotropic agent in the conditions of 140°C and atmospheric pressure. Therefore, this catalytic reactive distillation process could

be applied for the design of new technological processes and industrial production.

Key words: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, solid superacid, esterification of FFA, biodiesel.

厦门大学博士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

传统酸催化剂大多为液体酸，易造成设备腐蚀、污染严重等后果，难以分离，需经过中和、水洗等过程，工艺流程复杂以及三废排放量大，给人们的生活及周围的环境带来了严重的负面影响。固体酸催化剂与液体酸催化剂相比具有很多优点：催化剂容易分离，能够重复和再生利用，可以减少中和、水洗等工序，简化生产工艺，并大大减少对设备的腐蚀和环境的污染，可以降低生产成本，节约能耗等。固体酸催化作为非均相酸碱催化的重要部分已被人们广泛研究，并已经成功应用于工业上尤其是石油化学领域。随着社会发展，环境保护的需要，尤其 20 世纪 90 年代绿色化学的概念的提出，人们开始研究开发一系列的无污染，环境友好，活性更高的新型固体酸催化剂，例如固体超强酸，纳米尺度和介孔尺度的催化剂（如微孔分子筛，介孔分子筛等），新型结构的杂多酸等。

一个固体酸，通常可以认为是一种能使碱性指示剂变色，或者使碱发生化学吸附的固体^[1]。按照布朗特和路易斯的定义：固体酸具有给出质子或接收电子对的倾向。严格地说，固体酸分为两种类型，一种是 Bronsted 酸（简称 B 酸或质子酸），一种是 lewis 酸（简称 L 酸），能够给出质子的物质称为 Bronsted 酸，能够接受电子对的物质称为 Lewis 酸。一般上，固体酸多数为 L 酸或者同时具有 B 酸、L 酸。到目前为止，开发出来的固体酸大致可分为九类^[1,2]：

表 1.1 固体酸的分类
Table 1.1 The classify of solid acids

固载化液体酸	H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 负载在 SiO_2 , Al_2O_3 , 石英砂, 硅藻土上
氧化物	简单: Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , Nb_2O_5 复合: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, SnO/SiO_2
硫化物	CdS , ZnS , CaS
金属盐	磷酸盐: AlPO_4 , BPO_4 硫酸盐: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库